

PATENT OFFICE (JP)

Published Unexamined Patent Application(A)  
Japanese patent Laid-Open No. Hei 6-333918

Laid-Open Date: November 2, 1994

Int. Cl. 5 Identification No. Reference No. F1  
H01L 21/316 S 7352-4M  
29/784

9054-4MH01L 29/78 301 F

Request for Examination: Not requested  
No. of claims: 10 (Total 7 pages)

---

Japanese Patent Application No. Hei 5-122699  
Application Date: May 25, 1993

Inventor:

Tadahiro Ohmi  
1-17-301, Komegabukuro 2-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi

Applicant:

Tadahiro Ohmi  
1-17-301, Komegabukuro 2-chome, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi

Agent:

Patent Attorney  
Hisao Fukumori

Title of the Invention:

Formation process of insulation oxide film and  
semiconductor device having the same

Abstract

[Object] To provide a process for forming an insulation oxide film having a high isolation voltage and small leakage current and permitting injection of a large electric charge amount and also to provide a semiconductor device having an insulation oxide film having a high isolation voltage and small leakage current and permitting injection of a large electric charge amount.

[Constitution] The process for forming an insulation oxide film according to the present invention comprises heating a semiconductor substrate in a weakly oxidizing gas atmosphere composed of an inert gas, water and hydrogen free radicals or a weakly oxidizing gas atmosphere composed of an inert gas, water, hydrogen free radicals and hydrogen, thereby forming an insulation oxide film on the surface of said substrate. The semiconductor device according to the present invention comprises an insulation film formed by the above-described process.

[Claims]

[Claim 1] A process for forming an insulation oxide film, which comprises heating a semiconductor substrate in a weakly oxidizing gas atmosphere composed of an inert gas, water and hydrogen free radicals or a weakly oxidizing atmosphere composed of an inert gas, water, hydrogen free radicals and hydrogen, thereby forming the insulation oxide film on a surface of said substrate.

[Claim 2] A process according to claim 1, wherein said weakly oxidative gas has been formed by bringing a gas mixture of the inert gas, oxygen and hydrogen into contact with a catalyst having hydrogen activating action.

[Claim 3] A process according to claim 2, wherein said gas mixture contains hydrogen at a concentration of at least twice as much as that of oxygen.

[Claim 4] A process according to any one of claims 1 to 3, wherein said weakly oxidative gas contains water at a concentration ranging from 1 ppb to 10%.

[Claim 5] A process according to claim 4, wherein said weakly oxidative gas contains water at a concentration ranging from 1 ppm to 1%.

[Claim 6] A process according to any one of claims 1 to 5, wherein the insulation oxide film is formed at a temperature not greater than 1050°C.

[Claim 7] A process according to claim 6, wherein the insulation oxide film is formed at a temperature within a range of from 500 to 1000°C.

[Claim 8] A process according to any one of claims 2 to 7, wherein the gas mixture and the catalyst are brought into contact at 200 to 600°C.

[Claim 9] A semiconductor device comprising an insulation oxide film formed in a process as claimed in any one of claims 1 to 8.

[Claim 10] A semiconductor device according to claim 9, wherein said insulation oxide film is a gate oxide film of an MOS semiconductor.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to a process for forming an insulation oxide film and in particular, relates to a process which is capable of forming an insulation oxide film having excellent insulation properties in a weakly

oxidizing atmosphere using an inert gas, water and hydrogen free radicals (and selectively, hydrogen).

[0002]

[Background Art] The below-described techniques are known as a conventional process for fabricating a semiconductor device having an oxide film formed on a semiconductor substrate thereof.

[0003] 1) Dry oxidation technique:

A technique for forming an oxide film in a 100% oxygen atmosphere.

[0004] 2) Wet oxidation technique:

A technique for forming an oxide film by using a gas mixture of oxygen and water obtained by subjecting hydrogen to combustion in an oxygen atmosphere of at least 700°C and generating water vapor.

[0005] Both of the above-described conventional techniques, that is, dry oxidation technique and wet oxidation technique are however accompanied with problems. Described specifically, the oxide film formed in accordance with either one of these processes has the following problems:

- ① a low isolation voltage,
- ② a large leakage current, and

③ a large electric charge amount to be injected.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention] With the above-described conventional problems in view, the present invention has been completed. An object of the present invention is to provide a process for forming an insulation oxide film, which is capable of forming, on a semiconductor substrate, an insulation oxide film which has a high isolation voltage and a small leakage current and permits injection of a large electric charge amount.

[0007] Another object of the present invention is to provide a semiconductor device having an insulation oxide film having a high isolation voltage and a small leakage current and permitting injection of a large electric charge amount.

[0008]

[Means for Solving the Problems] In one aspect of the present invention, there is thus provided a process for forming an insulation oxide film, which comprises heating a semiconductor substrate in a weakly oxidizing gas atmosphere composed of an inert gas, water and hydrogen free radicals or a weakly oxidizing atmosphere composed of an inert gas, water, hydrogen.

free radicals and hydrogen, thereby forming the insulation oxide film on a surface of said substrate.

[0009] In another aspect of the present invention, there is also provided a semiconductor device having an insulation oxide film formed in accordance with the above-described process.

[0010]

( [Functions] The effects of the present invention will next be described together with the findings and the like obtained upon completion of the present invention.

[0011] The present inventor fundamentally checked the conventional oxide film forming techniques and tried to find a cause for the following drawbacks:

- ① a low isolation voltage,
- ② a large leakage current, and
- ③ a small electric charge amount to be injected.

[0012] As a result of various experiments conducted in repetition, the inventor came to think that the isolation voltage, leakage current and electric charge amount to be injected are affected by an oxidation rate upon formation of an insulation oxide film. Based on such an idea, many experiments were carried out furthermore. As a result, it has been

confirmed that a good insulation oxide film, that is, an insulation oxide film having a large isolation voltage and a small leakage current and permitting injection of a large electric charge amount is not available at a high oxidation rate.

[0013] It is presumed, on the other hand, that in the conventional oxidation techniques, oxidation under an oxygen-excessive atmosphere brings about a high oxidation rate, which causes the above-described drawbacks ① to ③.

[0014] The present inventor repeated experiments based on the above-described presumption and confirmed that the above-described defects can be overcome simultaneously by forming an oxide film in a weakly oxidizing gas atmosphere composed of an inert gas, water and hydrogen free radicals or a weakly oxidizing atmosphere composed of an inert gas, water, hydrogen free radicals and hydrogen.

[0015] It is not essentially elucidated why the above-described defects can be overcome by the formation of an oxide film in such a gas atmosphere. A proper oxidation rate is however presumed to be brought about by the absence of an excessive amount of oxygen and reducing action of hydrogen free radicals.

[0016] Moreover, the action of the inert gas is not clear, but judging from the fact that the above-described properties of the insulation oxide film are not always improved under the absence of an inert gas, the inert gas is presumed to contribute to the adjustment of the oxidation rate.

[0017] Incidentally, the hydrogen free radicals have also effects for terminating a dangling bond existing in the semiconductor and such action also contributes to an improvement in the properties of the insulation oxide film.

[0018]

[Mode for Carrying out the Invention] The examples of the present invention will hereinafter be described.

[0019] (Weakly oxidative gas) In the present invention, it is preferred to use a weakly oxidative gas formed by bringing a gas mixture of an inert gas, oxygen and hydrogen into contact with a catalyst having hydrogen activating action.

[0020] An apparatus for forming such a gas is illustrated in FIG. 1 and details of it will be described later.

[0021] It should be noted that the water content in the weakly oxidative gas preferably falls within a range of from 1 ppb to 10%, with a range of from 1 ppm to 1% being more preferred. At water contents not less than 1 ppb, an oxide

film having excellent properties can be formed in a short time. At water contents not greater than 10%, an insulation oxide film having still more improved properties can be formed. Particularly, water contents within a range of 1 ppm to 1% bring about a marked improvement in current-voltage characteristics.

[0022] (Temperature for forming an insulation oxide film) The temperature for the formation of an insulation oxide film is preferably 1050°C or less, with a range of from 500 to 1000°C being more preferred. When the temperature exceeds 1050°C, it happens to be difficult to form a thin oxide film owing to a too high oxidation rate. When the temperature is less than 500°C, on the other hand, it takes time to form an oxide film owing to a too low oxidation rate.

[0023] (An apparatus for forming an insulation oxide film - an apparatus for forming a weakly oxidative gas) In the wet oxidation technique described above as the conventional technique, water is generated by the combustion system wherein hydrogen is subjected to combustion at a temperature as high as at least 700°C. The semiconductor element having an insulation oxide film formed thereon by the wet oxidation technique, however, proves to have limitation in its properties. The

present inventor searched a cause for it and found that limitation in the properties of the semiconductor device is caused by the involvement, in the insulating film, or adhesion, on the surface of the semiconductor, of pollutants formed owing to the temperature of the water generating portion as high as about 1000°C.

[0024] In the wet oxidation technique, the oxide film is formed using oxygen and a trace amount of water even on the order of a percentage. It is difficult to control such a trace amount of water and sometimes, an excess amount of water is generated. The present inventor found that such an excess amount of water adversely affects the insulation oxide film and imposed a limitation on the properties of the semiconductor device.

[0025] With a view to overcoming such problems, the present inventor has carried out an extensive investigation and developed a technique for generating water without generating a pollutant (Japanese Patent Application Laid-Open No. Hei 4-266383). A description will next be made of water generation by using the apparatus based on this technique.

[0026] FIG. 1 illustrates one structural example of the water generating apparatus.

[0027] An oxide film forming apparatus 100 is formed of an oxidation furnace 101 (for example, made of stainless steel, but may be made of quartz), a heater 102 for a specimen (wafer) 109, a gas feeding system 103 and a load lock system 104. Here, the load lock system 104 is not an essential component.

[0028] First, a method to carry the specimen 109 in the oxidation furnace 101 will be described. The specimen is placed in a chamber of the load lock system 104 and subjected to vacuum suction for reducing atmospheric components as much as possible. An ultrahigh purity argon gas is then introduced, whereby the atmosphere is converted into an inert gas atmosphere. Then the chamber is carried in the oxidation furnace. Introduction of impurities into the oxidation furnace 101 is therefore reduced to the utmost and an oxide film can be formed in a ultra-pure atmosphere.

[0029] A description will next be made of a process for preparing water and hydrogen free radicals. In the gas feeding system 103, argon (nitrogen may be used), oxygen and hydrogen gases have been fed and each of their flow rates has been controlled by an MFC (mass flow controller). Water and hydrogen free radicals are generated by heating a reaction tube 105 (for example, made of stainless steel. A reaction tube

made of another material can be employed insofar as it has catalytic action, thereby being capable of decomposing hydrogen at a low temperature) of an inert gas atmosphere containing an oxygen gas at any concentration to, for example, 500°C (a range of from 200 to 600°C is preferred, with a range of from 300 to 500°C being more preferred) and adding hydrogen at any concentration. When hydrogen is added in an amount at least twice the concentration of oxygen, it is decomposed by the catalytic effect in the reaction tube 105 and generates water and hydrogen free radicals each twice the concentration of oxygen. For example, by the addition of hydrogen at a concentration of 5% relative to 0.05% of oxygen, 0.1% of water and hydrogen free radicals are generated.

[0030] The reaction tube 105 may be filled with a catalyst such as fibrous nickel. Alternatively, by using the reaction tube 105 made of, for example, stainless steel such as SUS 316 and having, on an inside surface thereof, an oxide passivation film composed mainly of a chromium oxide formed, hydrogen free radicals and oxygen free radicals can be formed readily and water can be generated easily owing to the catalytic action of the inside surface. Such an oxide passivation film may be formed, for example, by subjecting the inside surface of the

reaction tube to complex electropolishing to  $R_{max} = 0.1 \mu\text{m}$  or less and then heat treating in a weakly oxidizing atmosphere which has an impurity concentration of several ppb or less (for details, refer to Japanese Patent Application Sho 63-5389, Japanese Patent Application Hei 4-16377, PCT/JP92/699).

[0031] (Procedures for the formation of an oxide film) The water and hydrogen free radicals generated as described above are fed, for example, as a gas mixture with argon, to the oxidation furnace 101 through a gas introducing port 107. Here, it is preferred to heat the gas in the vicinity of the gas introducing port 107 to 400 to 500°C by a heater 108 which serves to heat the vicinity of the introducing port 107. Heating to 400 to 500°C makes it possible to prevent a decrease in the hydrogen free radicals generated in the reaction tube 105, thereby effectively forming an insulation oxide film having more improved properties.

[0032] The temperature of the specimen 109 may be controlled by the heater 102 to, for example, 800°C. As described above, the temperature is preferably controlled to 1050°C or less, with 500 to 1000°C being more preferred. The oxidation temperature and a mixing ratio of water, oxygen and

hydrogen each can be set to a desired value. It is possible to use another inert gas such as nitrogen gas, instead of argon.

[0033]

[Examples]

(Example 1) Examples of the present invention will next be described.

[0034] The gas feeding system 103 as illustrated in FIG. 1 having MFC 1, 2, 3, 4 and 5 was employed. In this example, an argon gas (Ar), oxygen gas (O<sub>2</sub>) and hydrogen gas (H<sub>2</sub>) were fed at rates of 450 cc/min, 50 cc/min and 500 cc/min from MFC1, MFC2 and MFC3, respectively. The mixture of them was fed from MFC5 at a rate of 10 cc/min. From MFC4, an argon gas (Ar) was fed at a rate of 990 cc/min to the reaction tube 105. In this example, the reaction tube 105 made of SUS 316L and having an inner surface subjected to electropolishing to R<sub>max</sub> of 0.1 μm or less was employed. The hydrogen gas in the reaction tube 105 preheated to 500°C by a heater 106 was decomposed by catalytic action and reacted with oxygen.

[0035] The gas mixture containing an argon gas and also 1000 ppm of water, hydrogen and hydrogen free radicals was fed to the oxidation furnace 101 through the gas introducing port 107. In this Example, the vicinity of the gas introducing port 107 was heated to 500°C by a heater 108. It is needless to say

that the mixing ratio of each gas can be changed. As described above, the temperature of the heater 106 may range from 200 to 600°C, while that of the heater 108 may range from 400 to 500°C.

[0036] While the Ar gas was fed from the gas introducing port 107 and discharged from a gas discharging port 108, the oxidation furnace 101 (made of quartz in this example) was heated by the heater 102 to maintain the internal temperature of the furnace at 800°C. Here, the internal temperature (oxidation temperature) of the oxidation furnace may fall within a range of from 500 to 1000°C.

[0037] The specimen 109 (P type (100) silicon wafer was employed in this example) was carried in the oxidation furnace 101 (made of quartz in this example) by using the load lock system 104. It is possible to employ an N-type silicon wafer instead, as the silicon wafer 109. The present invention can be applied not only to silicon but also to another semiconductor including a compound semiconductor (ex. GaAs), but is particularly effective for silicon.

[0038] Oxidation was effected at 800°C (possible within a range of from 500 to 1000°C) for 1 hour. In this example, an insulation oxide film was formed on the above-described

semiconductor. The insulation oxide film thus formed had a thickness of 5.5 nm.

[0039] On the insulation oxide film, n'-poly-Si was formed as an electrode, whereby an MOS diode was fabricated. Instead of n'-poly-Si, it is also possible to employ p'-poly-Si or a metal as an electrode for the MOS diode.

[0040] By using the MOS diode thus fabricated by the above-described steps, the below-described properties were studied.

[0041] (Current-voltage characteristics) The current-voltage characteristics of the MOS diode were studied in order to detect leakage current.

[0042] FIG. 2 illustrates current-voltage characteristics of the MOS diode having an oxide film formed in an inert gas atmosphere containing 1000 ppm of water and about 5% of hydrogen free radicals.

[0043] As a comparative example, the characteristics of an MOS diode having an oxide film formed by dry oxidation in a 100% oxygen atmosphere are also shown in FIG. 2. That gate oxide film was formed to give a thickness of 5.5 nm.

[0044] As illustrated in FIG. 2, it has been found that in any electric field, the current density of the specimen formed in this Example is less than that of the specimen of the comparative example, indicating that an oxide film having high

insulation performance can be formed selectively by carrying out formation in a weakly oxidizing atmosphere.

[0045] (Isolation voltage) FIG. 3 illustrates the isolation voltage of the MOS diode having an oxide film formed in an inert gas atmosphere containing 1000 ppm of water and about 5% of hydrogen free radicals. As a comparative example, the isolation voltage of an MOS diode having an oxide film formed by dry oxidation in a 100% oxygen atmosphere is also shown in FIG. 3. It has been found from FIG. 3 that the distribution of the specimens formed according to this example is more concentrated on a high electric field than that of the specimens of comparative example, indicating that an oxide film having a high dielectric breakdown field can be formed by carrying out formation in a weakly oxidizing atmosphere.

[0046] (TDDB characteristics) TDDB (Time Dependent Dielectric Breakdown) characteristics were studied in order to find an electric charge amount to be injected. FIG. 4 illustrates TDDB characteristics of an MOS diode having an oxide film formed in an inert gas atmosphere containing 1000 ppm of water and about 5% of hydrogen free radicals. As a comparative example, the characteristics of an MOS diode having an oxide film formed by dry oxidation in a 100% oxygen

atmosphere are also shown in FIG. 4. Electric density was fixed at 100 mA/cm.

[0047] As a result of comparison, it has been found that the specimen formed in this Example had a longer life, indicating that a highly reliable oxide film can be formed by carrying out formation in a weakly oxidizing atmosphere.

[0048] In the above-described Example, the silicon substrate employed may be a p-type or n-type.

[0049] The oxide film was set to have a thickness of 5.5 nm, but similar results were obtained even if the oxide film thicker or thinner than that was employed. Better results were however brought about at the film thickness of 10 nm or less.

[0050] (Example 2) In a similar manner to the above-described Example 1 except that the gas mixing ratio, that is, the water concentration, was changed, oxide films were formed. Their characteristics are shown in Table 1. Each of the oxide films was formed under similar conditions to Example 1 except for the gas mixing ratio, but it is possible to change the conditions which are variable in Example 1.

[0051]

[Table 1]

Water concentration in an oxidation gas	Current-voltage characteristics	Isolation voltage	TDDB	Surface level density
less than 1 ppb	×	×	×	×
1 ppb - 1 ppm	△	△	△	○
1 ppm - 1%	◎	◎	◎	◎
1% to 10%	○	○	○	○
exceeding 10%	△	○	○	△
Conventional example	XX	XX	XX	XX

Current-Voltage Characteristics:

◎: Excellent ○: Good △: Fair ×: Poor XX: Very poor

Isolation voltage:

◎: Excellent ○: Good △: Fair ×: Poor XX: Very poor

TDDB:

◎: Excellent ○: Good △: Fair ×: Poor XX: Very poor

Surface level density:

◎: Excellent ○: Good △: Fair ×: Poor XX: Very poor

[0052]

[Advantages of the Invention] As described above, the present invention makes it possible to selectively form a high-performance oxide film in a weakly oxidizing atmosphere so that

the present invention largely contributes to future ULSI device manufacture which requires a high-performance thin oxide film.

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1] FIG. 1 is a schematic view illustrating an apparatus used in the present example.

[FIG. 2] FIG. 2 is a graph illustrating current-voltage characteristics.

[FIG. 3] FIG. 3 is a graph illustrating isolation voltage characteristics.

[FIG. 4] FIG. 4 is a graph illustrating TDDB (Time Dependence Dielectric Breakdown) characteristics.

[Legends]

100: Oxide film forming apparatus

101: Oxidation furnace

102: Heater

103: Gas feeding system

104: Load lock system

105: Reaction tube

106: Heater

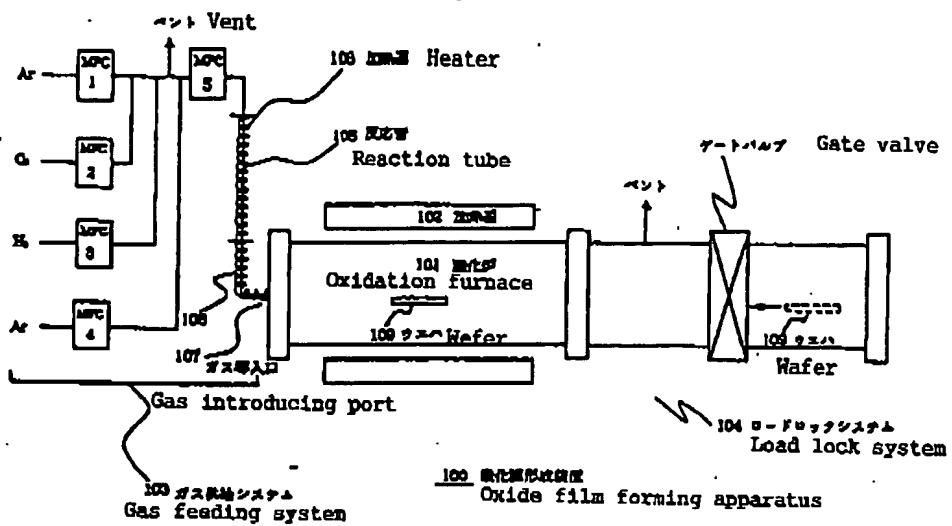
107: Gas introducing port

108: Gas discharging port

109: Specimen (wafer)

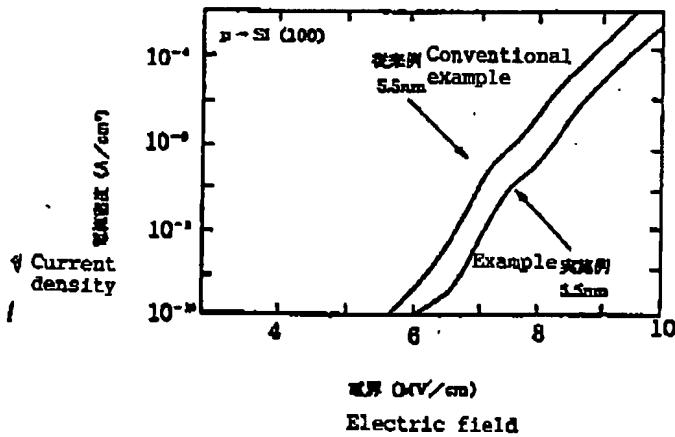
【図1】

Fig. 1



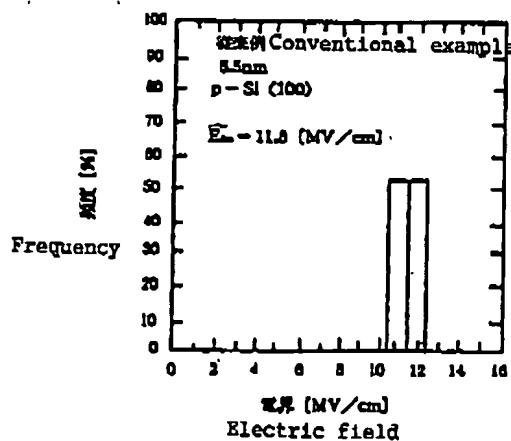
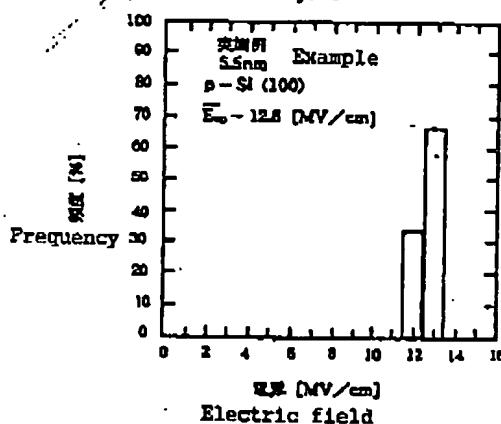
【図2】

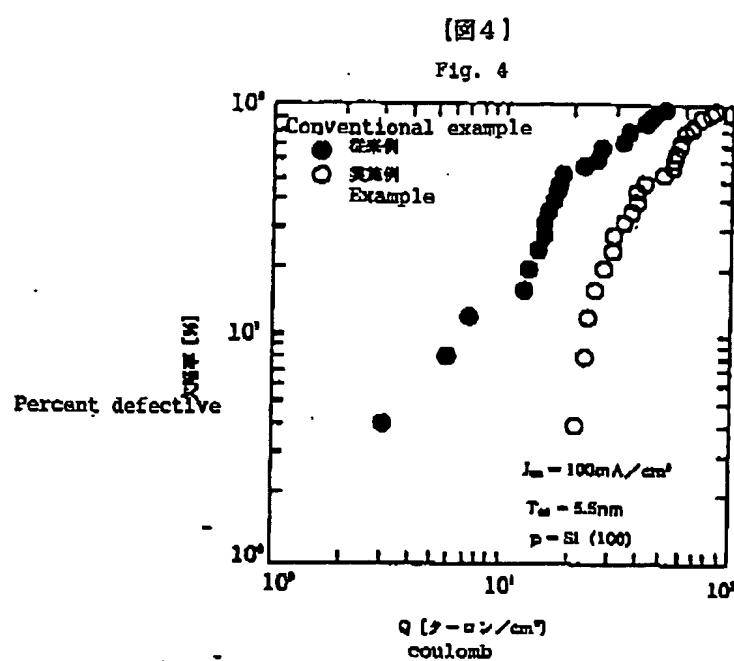
Fig. 2



【図3】

Fig. 3





(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-333918

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.  
H01L 21/316  
29/784

識別記号 序内整理番号  
S 7352-4M

F I

技術表示箇所

9054-4M

H01L 29/78

301 F

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-122699

(71)出願人 000205041

(22)出願日 平成5年(1993)5月25日

大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-  
301

(72)発明者 大見 忠弘

宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の  
301

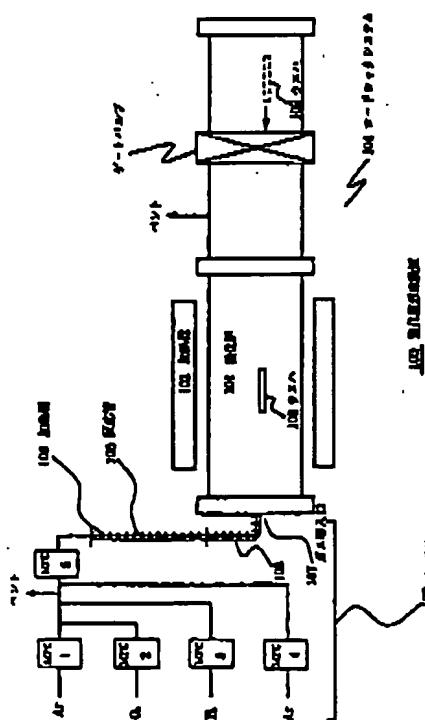
(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(54)【発明の名称】絶縁酸化膜の形成方法及び半導体装置

(57)【要約】

【目的】絶縁耐圧が高く、リーク電流が小さく、注入電荷量を大きくとることができる絶縁酸化膜を形成することが可能な絶縁酸化膜の形成方法を提供し、また、絶縁耐圧が高く、リーク電流が小さく、注入電荷量を大きくとることができるもの有する半導体装置を提供すること。

【構成】本発明の絶縁酸化膜の形成方法は、不活性ガスと水分と水素の活性種とからなる弱酸化性ガス雰囲気中、あるいは、不活性ガスと水分と水素の活性種と水素とからなる弱酸化性雰囲気中において、半導体基体を加熱することにより該基体表面に絶縁酸化膜を形成することを特徴とする。また、本発明の半導体装置は上記方法により形成した絶縁膜を有することを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガスと水分と水素の活性種とからなる弱酸化性ガス雰囲気中、あるいは、不活性ガスと水分と水素の活性種と水素とからなる弱酸化性雰囲気中ににおいて、半導体基体を加熱することにより該基体表面に絶縁酸化膜を形成することを特徴とする絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項2】 前記弱酸化性ガスは、不活性ガスと酸素と水素との混合ガスを、水素を活性化させる作用を有する触媒に接触させることにより生成せしめたものであることを特徴とする請求項1記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項3】 前記混合ガス中における水素の濃度を、酸素の濃度の2倍以上としたことを特徴とする請求項2記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項4】 前記弱酸化性ガス中における水分濃度を1ppb～10%としたことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項5】 前記弱酸化性ガス中における水分濃度を1ppm～1%としたことを特徴とする請求項4に記載の酸化膜形成方法。

【請求項6】 絶縁酸化膜の形成を1050°C以下の温度で行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項7】 絶縁酸化膜の形成を500～1000°Cの温度で行うことを特徴とする請求項6に記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項8】 前記混合ガスと前記触媒との接触は、200～600°Cで行うことを特徴とする請求項2ないし7のいずれか1項に記載の絶縁酸化膜の形成方法。

【請求項9】 請求項1ないし請求項8のいずれか1項記載の方法により形成された絶縁酸化膜を有することを特徴とする半導体装置。

【請求項10】 前記絶縁酸化膜は、MOS半導体のゲート酸化膜であることを特徴とする請求項9記載の半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、絶縁酸化膜の形成方法に係り、特に、イナートガス、水分、及び水素の活性種（及び選択的に水素）を用いた弱酸化性雰囲気で絶縁特性の優れた絶縁酸化膜を形成することが可能な絶縁酸化膜の形成方法に関する。

## 【0002】

【背景の技術】 従来の半導体基板に酸化膜を形成する半導体の製造方法としては、次の技術が知られている。

## 【0003】 1) ドライ酸化技術

100%酸素雰囲気で酸化膜を形成する技術。

## 【0004】 2) ウエット酸化技術

2

700°C以上の酸素雰囲気に水素を燃焼させ水蒸気を発生させて酸素と水分の混合ガスで酸化膜を形成する。

【0005】 しかし、上記従来の技術には以下の問題点がある。すなわち、ドライ酸化技術あるいはウエット酸化技術どちらの方法で形成した酸化膜も、

①絶縁耐圧が低い

②リーク電流が大きい

③注入電荷量が小さい

という問題点である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上の現状に鑑みなされたものであり、絶縁耐圧が高く、リーク電流が小さく、注入電荷量を大きくとることができる絶縁酸化膜を半導体上に形成することが可能な絶縁酸化膜の形成方法を提供することを特徴とする。

【0007】 本発明は、絶縁耐圧が高く、リーク電流が小さく、注入電荷量を大きくとることができる絶縁酸化膜を有する半導体装置を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1の要旨は、不活性ガスと水分と水素の活性種とからなる弱酸化性ガス雰囲気中、あるいは、不活性ガスと水分と水素の活性種と水素とからなる弱酸化性雰囲気中において、半導体基体を加熱することにより該基体表面に絶縁酸化膜を形成することを特徴とする絶縁酸化膜の形成方法に存在する。

【0009】 本発明の第二の要旨は、前記方法により形成した絶縁酸化物を有する半導体装置に存在する。

## 【0010】

【作用】 以下に本発明の作用を、本発明をなすに際して得た知見等とともに説明する。

【0011】 本発明者は、従来の酸化膜形成技術の根本的見直しを行い、何故に、

①絶縁耐圧が低い

②リーク電流が大きい

③注入電荷量が小さい

という欠点が生じるかの解明を行った。

【0012】 まず、幾多の実験を重ねたところ、絶縁耐圧、リーク電流、注入電荷量は、絶縁酸化膜を形成する際ににおける酸化速度に影響されるのではないかとの着想を得た。かかる着想に基づき、さらに実験を重ねた結果、速い酸化条件では、良好な絶縁酸化膜が得られないこと、すなわち、絶縁耐圧が大きく、リーク電流が小さく、また、注入電荷量が大きい絶縁酸化膜が得られないことを確認した。

【0013】 しかるに、従来の酸化技術は、酸素過剰の雰囲気で酸化を行うため、酸化速度が速いと考えられる。そのために上記した①～③の欠点が生じるのでないかと推測される。

【0014】 そこで、本発明者は、上記推測に基づき、

3

各種実験の重ねた結果、不活性ガスと水分と水素の活性種とからなる弱酸化性ガス雰囲気中、あるいは、不活性ガスと水分と水素の活性種と水素とからなる弱酸化性雰囲気中において酸化膜を形成すると上記欠点が一挙に解決できることを確認した。

【0015】かかるガス雰囲気中で酸化膜を形成すれば上記欠点が解決される理由は必ずしも明確ではないが、過剰酸素は存在せず、また、水素活性種が還元作用を行うため、適度の酸化速度をもたらすためではないかと推測される。

【0016】また、不活性ガスの作用も明確ではないが、不活性ガスが存在しない場合は、必ずしも絶縁酸化膜の上記特性は改善されないことから、やはり、酸化速度の調整に寄与しているのではないかと推測される。

【0017】なお、水素活性種は、半導体中に存在するタングリングボンドの終端（ターミネート）作用をも有しており、かかる作用も絶縁酸化膜の特性向上に寄与している。

【0018】

【実施態様例】以下に本発明の実施例を述べる。

【0019】(弱酸化性ガス) 本発明における弱酸化性ガスとしては、不活性ガスと酸素と水素との混合ガスを、水素を活性化させる作用を有する触媒に接触させることにより生成せしめたものを用いることが好ましい。

【0020】そのための装置例を図1に示し、その詳細は後述する。

【0021】なお、弱酸化性ガス中における水分濃度を1ppb~10%とすることが好ましく、1ppm~1%とすることがより好ましい。1ppb以上とすることにより、特性の優れた酸化膜の形成を短時間で行うことができる。また、10%以下とすることによりより特性の優れた絶縁酸化膜の形成が可能となる。特に、1ppm~1%の場合には、特に電流電圧特性の向上が著しい。

【0022】(絶縁酸化膜形成温度) 絶縁酸化膜の形成温度としては、1050°C以下が好ましく、500~1000°Cがより好ましい。1050°Cを超えると、酸化速度が速くなりすぎ薄い酸化膜の形成が困難となる場合がある。500°C未満では酸化速度が非常に遅く酸化膜の形成に時間を要してしまう。

【0023】(絶縁酸化膜形成装置-弱酸化性ガスの生成装置) 従来の技術として前述したウエット酸化技術における水分発生は、700°C以上の高温で水素を燃焼させて行う燃焼式が行われている。このウエット酸化技術により絶縁酸化膜を形成した半導体素子の特性には限界があることがわかった。本発明者はその原因を鋭意探求したところ次のことを見いだした。すなわち、このウエット酸化技術においては、水分発生部の温度が約1000°Cになっており、そのため様々な汚染物の発生が認められた。この汚染物は絶縁膜中に巻き込まれ、また、半

4

導体表面に付着していた、このような汚染物の巻き込み、付着が半導体素子の特性に限界をもたらしていたことを見いだしたのである。

【0024】また、このウエット酸化技術においては、酸化膜形成は、酸素とパーセントオーダーの水分で行われるため、微量の水分量を制御できず、そのため過剰の水分の発生を招く場合もあり、かかる過剰の水分が絶縁酸化膜に影響を及ぼし半導体素子の特性に限界をもたらしていたことも見いだした。

【0025】一方、本発明者は、かかる問題を解決すべく鋭意研究を重ね汚染物の発生しない水分発生技術を開発した(特願平4-266383号)。以下にこの装置を用いて水分を発生させる場合について述べる。

【0026】図1に水分発生装置の一構成例を示す。

【0027】酸化膜形成装置100は、酸化炉101(例えばステンレス製、しかし石英製でもよい)と、試料(ウエハ)109の加熱器102と、ガス供給システム103と、ロードロックシステム104で構成されている。ここでロードロックシステム104はなくてもかまわない。

【0028】まず、酸化炉101内への試料109の搬入方法を説明する。試料は、ロードロックシステム104の試料収納チャンバーに入れ、大気成分を極力低減するため真空引きを行う。その後超高純度アルゴンガスを導入して不活性ガス雰囲気にし、酸化炉に搬入する。よって、酸化炉101内への不純物の混入は、極力低減され超清浄雰囲気を形成できる。

【0029】次いで、水分及び水素の活性種の製造方法を説明する。ガス供給システム103には、アルゴン(窒素でもよい)、酸素、水素のガスが供給されており、それぞれMFC(マスフローコントローラ)で流量制御されている。水分及び水素の活性種は、任意の濃度の酸素ガスを含んだ不活性ガス雰囲気の反応管105(例えばステンレス製、低温で水素を分離できる触媒作用を有するものであれば他の材質でもかまわない)を、例えば、500°C(200°C~600°Cの範囲が好ましく、300°C~500°Cがより好ましい。)に加熱器106で加熱し、任意の濃度の水素を添加して発生させる。水素は、反応管105の触媒効果で分解され、酸素濃度の2倍以上添加することにより、酸素濃度の2倍の水分と水素の活性種を発生できる。例えば、酸素濃度0.05%に対して例えば水素濃度5%添加すると、0.1%の水分と水素の活性種が発生できる。

【0030】なお、反応管105内には、例えば、繊維状のニッケルなどの触媒を充填しておいてよい。また、反応管105を、例えば、SUS316などのステンレス製とし、その内表面に、クロム酸化物を主成分とする酸化不動態膜を形成しておけば、その内表面は触媒作用を有しているため水素活性種、酸素活性種を容易に生成せしめることができ、水分を容易に発生させること

## 5

ができる。なお、かかる酸化不動態膜の形成は、例えば、次のように行えばよい。反応管の内面を  $R_{max} = 0.1 \mu m$  以下に電解複合研磨し、不純物濃度が数 ppm 以下以下の弱酸化性雰囲気で熱処理すればよい（詳細は、特願昭63-5389号、特願平4-16377号、PCT/JP92/699号）。

[0031] [酸化膜形成手順] 前記要領で発生させた水分及び水素の活性種は、例えばアルゴンとの混合ガスとしてガス導入口107から酸化炉101に供給される。ここで、導入口107近傍を加熱するための加熱器108によりガス導入口107近傍のガスを400~500°Cに加熱することが好ましい。400~500°Cとすることにより、反応管105において生成した水素活性種の減少を防止することができ、より特性の優れた絶縁酸化膜を効率よく形成することが可能となる。

[0032] 試料109の温度は、加熱器102で制御され、例えば800°Cに制御すればよい。なお、前述した通り、1050°C以下が好ましく、500°C~1000°Cがより好ましい。ここで、酸化温度及び水分、酸素と水素の混合比は、所望の値に適宜選択可能であり、また、アルゴンの代わりに窒素ガスその他の不活性ガスを用いてもよい。

## [0033]

[実施例] (実施例1) 以下に本発明の実施例を示す。

[0034] 図1に示すガス供給システム103のMFC1, 2, 3, 4, 5を用いて、本例では、MFC1より  $A_r = 450 \text{ cc/min}$ , MFC2より  $O_2 = 50 \text{ cc/min}$ , MFC3より  $H_2 = 500 \text{ cc/min}$  をそれぞれ流し、これらの混合ガスをMFC5より  $10 \text{ cc/min}$  流した。また、MFC4からは  $A_r = 990 \text{ cc/min}$  流して、反応管105内に供給した。本例では、反応管105は、内面を  $R_{max} = 0.1 \mu m$  以下に電解研磨したSUS316Lを使用した。反応管105は、加熱器106により500°Cに加熱されており、反応管105内の水素ガスは触媒作用により分解されて酸素と反応した。

[0035] ここで、水分1000ppmと水素と水素の活性種を含んだArガスを、ガス導入口107を介して酸化炉101内に供給した。ガス導入口107近傍は、加熱器108により本例では500°Cに加熱した。なお、ここで、各々のガス混合比は、変化可能であることはいうまでもなく、加熱器106は200~600°Cでもかまわらず、加熱器108は400~500°Cでもかまわることは前述した通りである。

[0036] Arガスをガス導入口107から供給し、ガス排気口108から放出した状態で、加熱器102により酸化炉101（本例では石英製を使用した。）を加熱し、その内部の温度を800°Cに保持した。なお、ここで酸化炉の内部の温度（酸化温度）は、500~1000°Cであればよい。

## 6

[0037] 試料（ここではP型（100）シリコンウエハ）109を、ロードロックシステム104を用いて酸化炉101（本例では石英製）内に搬入した。また、シリコンウエハ109はN型でもよい。また、半導体は、シリコンに限ることなく、化合物半導体（例えば、GaAs）を含む他の半導体にも適用可能であるが、シリコンの場合が特に有効である。

[0038] 酸化は、800°C (500°C~1000°Cであればかまわない) で1時間行った。本例では、上記半導体上に絶縁酸化膜を形成した。その絶縁酸化膜厚は5.5nmであった。

[0039] 絶縁酸化膜上にn+-poly-Siを形成して電極とし、MOSダイオードを作製した。なお、MOSダイオードの電極は、ここでは、n+-poly-Siを用いたが、p+-poly-Siでもよく、また金属でもかまわない。

[0040] 以下に上記工程で形成したMOSダイオードを用い、以下に示す特性を調査した。

[0041] (電流-電圧特性) リーク電流を調べるためにMOSダイオードの電流-電圧特性を調べた。

[0042] 図2に、水分1000ppm、水素の活性種5%程度のイナートガス雰囲気で形成した酸化膜を有するMOSダイオードの電流電圧特性を示す。

[0043] 一方、比較例として酸素100%のドライ酸化によって形成した酸化膜を有するMOSダイオードの特性も示す。この場合のゲート酸化膜厚は、5.5nmとした。

[0044] 図2に示すように、どの電界においても本実施例に係る酸化膜形成法のサンプルの方が流れる電流量が少ないことがわかる。これは、弱酸化性雰囲気で酸化膜を形成することにより選択的に絶縁性能の高い酸化膜が形成できることを意味している。

[0045] (絶縁耐圧特性) 図3に水分1000ppm、水素の活性種5%程度のイナートガス雰囲気で形成したされた酸化膜を有したMOSダイオードの絶縁耐圧特性を示す。比較として酸素100%のドライ酸化によって形成された酸化膜を有するMOSダイオードの特性も示す。本実施例に係る酸化膜形成方法のサンプルの方が分布が高電界に集中している。これは、弱酸化性雰囲気で酸化膜を形成することにより絶縁破壊電界の高い酸化膜が形成できることを意味している。

[0046] (TDB特性) 注入電荷量を調べるためにTDB(Time Dependence Dielectric Breakdown): 極時的絶縁破壊特性を調べた。図4に水分1000ppm、水素の活性種、5%程度のイナートガス雰囲気で形成した酸化膜を有するMOSダイオードのTDB特性を示す。比較例として酸素100%のドライ酸化によって形成された酸化膜を有するMOSダイオードの特性も示す。電流密度は100mA/cmの値において一定とした。

7

【0047】本実施例に係る酸化膜形成法のサンプルの方が寿命が長いことがわかる。これは、弱酸性雰囲気で酸化膜を形成することにより信頼性の高い酸化膜が形成できることを意味している。

【0048】なお、上記実施例に用いたシリコン基板は、P型であるがN型でもよい。

【0049】また、酸化膜厚は、5、5nmであるが、これ以上あるいはこれ以下の膜厚でもほぼ同様の結果が得られた。ただ、10nm以下の膜厚の場合がより良好\*

8

\*な結果が得られた。

【0050】(実施例2) 上記実施例と同様の方法で、数々のガスの混合比を変えて水分濃度を変化させた場合の形成された酸化膜の特性を示す。ここで酸化膜は、ガスの混合比以外は、実施例1と同じ条件で製作したが、実施例1で変化可能な項目は、ここでも変化可能である。

【0051】

[表1]

酸化用ガス中の水分濃度	電流-電圧特性	絶縁耐圧	T DDB	界面準位密度
1ppb未満	×	×	×	×
1ppb-1ppm	△	△	△	○
1ppm-1%	○	○	○	○
1%-10%	○	○	○	○
10%超	△	○	○	△
従来例	××	××	××	××

#### 電流-電圧特性：

●：非常に良好、○：良好、△：普通、×：やや悪い、  
××：悪い

#### 絶縁耐圧：

●：非常に良好、○：良好、△：普通、×：やや悪い、  
××：悪い

#### T DDB：

●：非常に良好、○：良好、△：普通、×：やや悪い、  
××：悪い

#### 界面準位密度：

●：非常に良好、○：良好、△：普通、×：やや悪い、  
××：悪い

#### 【0052】

【発明の効果】以上示したように、本発明によれば、弱酸化性雰囲気での酸化膜形成と同時に選択的に高性能な酸化膜を形成することが可能になる。よって、高性能な薄い酸化膜を必要とする将来のULSIデバイス製造に大きな効果をもたらす。

#### (図面の簡単な説明)

【図1】本実施例に使用した装置の概略図である。

【図2】電流-電圧特性を示すグラフである。

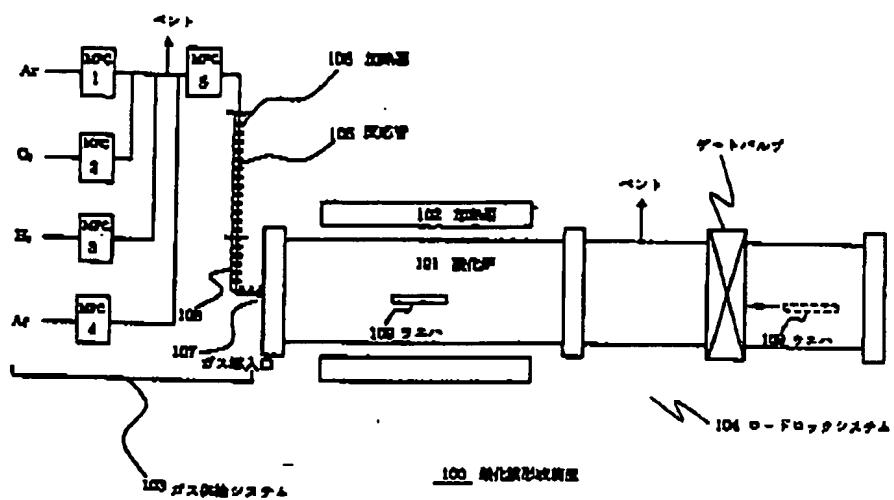
【図3】絶縁耐圧特性を示すグラフである。

【図4】T DDB (Time Dependence Dielectric Breakdown) 特性を示すグラフである。

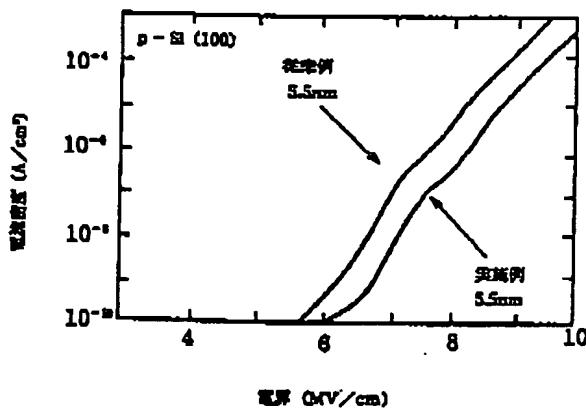
#### 【符号の説明】

- 100 酸化膜形成装置。
- 101 酸化炉。
- 102 加熱器。
- 103 ガス供給システム。
- 104 ロードロックシステム。
- 105 反応管。
- 106 加熱器。
- 107 ガス導入口。
- 108 ガス排気口。
- 109 試料 (ウエハ)。

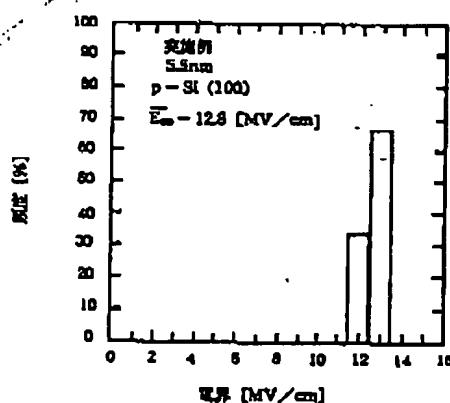
[图 1]



〔図2〕



[图 9]



【図4】

